

REAÇÕES DO SUPERFOSFATO TRIPLO EM GRÂNULOS COM SOLOS⁽¹⁾

D. M. G. de SOUSA⁽²⁾ & S. J. VOLKWEISS⁽³⁾

RESUMO

Os adubos fosfatados solúveis, como o superfosfato triplo (ST), são geralmente utilizados na forma de grânulos para limitar a quantidade de solo que reage e insolubiliza o fósforo (P) dissolvido dos adubos. A migração no solo do P dissolvido de grânulos de ST com diferentes tamanhos (2,00-2,38, 4,00-4,76 e 5,66-6,35 mm de diâmetro) foi determinado em experimento de laboratório, 21 e 121 dias de incorporação dos grânulos em três solos do Rio Grande do Sul. Modificações na solubilidade de alumínio (Al), ferro (Fe) e cálcio (Ca) no solo próximo dos grânulos foram também determinadas. Após onze meses de reação com os solos, determinou-se a composição química e mineralógica dos resíduos de grânulos de ST. A migração do P ocorreu em sua maior parte dentro de 21 dias e originou esferas de solo enriquecido em P, com gradiente de concentração decrescente, que se estendeu até 10 a 30 mm a partir dos centros dos grânulos de ST. A distância de migração, ou seja, o raio da esfera de solo enriquecido com P e o gradiente de concentração de P aumentaram com o tamanho dos grânulos e foram afetados, porém relativamente menos, pelo tipo do solo. A maior parte do P dissolvido dos grânulos de ST reagiu nos solos aparentemente através do mecanismo de precipitação com Al, Fe, Ca e, possivelmente, outros metais. Após onze meses de reação, cerca de um quarto do P do ST permaneceu nos resíduos dos grânulos, predominante como fosfato dicálcico diidratado e apatita.

Termos de indexação: Migração de fósforo, granulação, superfosfato triplo.

SUMMARY: REACTIONS OF TRIPLE SUPERPHOSPHATE GRANULES WITH SOILS

Soluble phosphate fertilizers, such as triple superphosphate (TSP), are usually employed in a granular form, to restrict the amount of soil that reacts and insolubilize the phosphorus (P) dissolved from the fertilizers. The P migration in soil dissolved from TSP granules of different sizes (2.00-2.38, 4.00-4.76 and 5.66-6.35 mm of diameter) was determined in laboratory, twenty one and one hundred twenty one days after incorporation of granules in three soils from Rio Grande do Sul, Brazil. Modifications in the solubility of aluminum (Al), iron (Fe) and calcium (Ca) in the soil around the granules were also determined. The chemical and mineralogical composition of residues of TSP granules were determined after eleven months of TSP reaction with the soils. Most of P migration occurred in twenty one days and gave origin to spheres of soil enriched in P with a decreasing concentration gradient that extended up to 10 to 30 mm from the center of TSP granules. The migration distance, that is, the radius of the sphere of soil enriched with P and the gradient of P concentration, increased with TSP granule size and were affected, although relatively less, by the soil type. Most of P dissolved from TSP granules apparently reacted in the soil through the mechanism of precipitation with Al, Fe, Ca and possibly other metals. After eleven months of reaction, about one fourth of P from TSP remained in the residues of the granules, predominantly as dicalcium phosphate dihydrate and apatite.

Index terms: Migration of phosphorus, granules, superphosphate.

INTRODUÇÃO

Um dos fatores limitantes na utilização racional de adubos fosfatados é o conhecimento de suas reações no solo. Essas reações estão principalmente relacionadas com as propriedades físicas e químicas do solo e com o tipo de adubo fosfatado.

Os adubos fosfatados solúveis, os mais usados na agricultura, são geralmente comercializados na forma de grânulos. A granulação, além de facilitar sua aplicação na lavoura, limita a quantidade de solo que entra em contato com o adubo, diminuindo a insolubilização do fósforo no solo. De acordo com Phillips & Webb (1971), a maioria dos adubos fosfatados solúveis comercializados nos EUA apresenta

(1) Parte da dissertação de Mestrado apresentada pelo primeiro autor à Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em julho de 1980. Trabalho financiado pela FINEP e apresentado no XVIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Salvador (BA), de 30/8 a 5/9/1981. Recebido para publicação em novembro de 1986 e aprovado em abril de 1987.

(2) Pesquisador da EMBRAPA/CPAC, Caixa Postal 70.0023, CEP 73300 Planaltina (DF).

(3) Professor-Adjunto do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Caixa Postal 776. CEP 91500 Porto Alegre (RS). Bolsista do CNPq.

grânulos que variam de 0,84 a 3,4 mm de diâmetro. Aparentemente, o mesmo ocorre no Brasil.

Quando os grânulos de adubos que contêm alta percentagem de fosfato monocálcico (FMC), com o superfosfato (ST), são aplicados no solo, o vapor de água move-se rapidamente para o seu interior, iniciando a dissolução, que se completa em menos de 48 horas (Lawton & Vomocil, 1954; Bouldin & Sample, 1959b). A dissolução do FMC é acompanhada de hidrólise parcial, formando-se uma solução saturada contendo ácido fosfórico e cálcio em equilíbrio com FMC não dissolvido e com fosfato dicálcico diidratado (FDCDH) que precipita. Esta solução apresenta no ponto triplo metaestável (PTME) 3,98 e 1,44 mol/litro de P e Ca respectivamente, e pH 1,5 (Lindsay & Stephenson, 1959c). O FDCDH precipitado permanece no resíduo do grânulo de FMC (Lehr et alii, 1959), enquanto a solução saturada se move para fora do grânulo, indo reagir com os constituintes do solo. Devido ao seu baixo pH e alta concentração de P e Ca, esta solução, ao migrar, provoca a dissolução dos constituintes do solo, a qual é seguida pela precipitação de vários fosfatos, principalmente fosfatos complexos que contêm Al, Fe, Mn e Ca em sua estrutura (Lindsay & Stephenson, 1959b). À medida que a solução migra para o solo, devido às reações que ocorrem e à diluição provocada pela migração radial a partir do grânulo de ST, seu pH se eleva acima de 1,5 e sua concentração de P diminui. Forma-se, assim, um gradiente de concentração decrescente de P a partir do grânulo que se estende por vários milímetros no solo (Lawton & Vomocil, 1954), dando origem a uma esfera de solo enriquecido com P em cujo centro permanece o resíduo do grânulo de ST. Na porção mais interna dessa esfera, devido ao baixo pH e à alta concentração de P, o tipo de reação predominante de insolubilização do P é o de precipitação de fosfatos. Na porção mais afastada do centro da esfera, pela menor concentração de P na solução e pH mais alto, provavelmente a reação predominante do P seja a adsorção química à superfície de óxidos e argilas (Barrow, 1980).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a magnitude e a extensão da migração do P dissolvido de grânulos de ST de diferentes tamanhos, em solos do Rio Grande do Sul, e determinar os minerais e a quantidade de P que permanecem nos resíduos de grânulos de ST após a reação com os solos.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras superficiais (0 a 20 cm de profundidade) de três solos do Rio Grande do Sul coletados em locais com características de topografia e morfologia de perfil semelhantes às descritas para as unidades de mapeamento Santo Ângelo, São Jerônimo e Tupanciretã (Brasil, 1973), classificados respectivamente como Latossolo Roxo distrófico, Laterítico Bruno-Avermelhado e Podzólico Vermelho-Amarelo.

Preparo e análise dos solos e do superfosfato triplo — As amostras dos solos foram passadas em peneira com malhas de 5 mm de abertura, fazendo-se a correção do pH para 6,0 mediante incorporação de uma mistura de CaCO_3 e MgCO_3 (relação molar 3:1) nas doses de 7,0, 2,5 e 2,4 meq/100g, respectivamente, nos solos Santo Ângelo, São Jerônimo e Tupanciretã. A seguir, adicionou-se água destilada aos solos até um teor correspondente a 80% da umidade gravimétrica à tensão de 0,1 bar. Após um período de reação de 90 dias, em que eram revolvidos quinzenalmente, os solos foram secos ao ar.

Em suas amostras antes da calagem determinaram-se algumas propriedades físicas, e em amostras após a calagem, algumas propriedades químicas (Quadro 1).

Quadro 1. Propriedades físicas e químicas dos solos

Propriedades	Solo		
	Santo Ângelo	São Jerônimo	Tupanciretã
Areia (%)	3	65	75
Silte (%)	18	10	6
Argila (%)	79	25	19
Umidade gravimétrica a 0,1 bar (%)	32,9	14,6	11,3
Densidade do solo (g/cm^3)	1,03	1,44	1,39
pH em água (1:1)	5,9	5,9	6,0
Matéria orgânica (%)	3,1	1,5	1,5
Fe-oxalato (%)	0,73	0,16	0,11
Al-oxalato (%)	0,32	0,09	0,08
Ca trocável (meq/100g)	8,2	1,4	3,0
P-Mehlich ($\mu\text{g/g}$)	3	2	2
QPR ($\mu\text{g P/g}$) ⁽¹⁾	170	60	85

(1) Quantidade de P retida pelos solos para 0,2 ppm de P na solução de CaCl_2 0,005M.

Os teores de areia, silte e argila dos solos foram determinados pelo método de hidrômetro de Bouyouccos, de acordo com Day (1965), a umidade gravimétrica correspondente à tensão de 0,1 bar foi determinada segundo Forsythe (1975) e a densidade dos solos, obtida pela relação peso de solo seco por volume ocupado em vasos após compactação suave seguida de irrigação. Os óxidos-hidróxidos de Fe e Al foram extraídos com solução ácida de oxalato de amônio (McKeague & Day, 1966), o Ca com KCl 1N e o P pelo método de Mehlich 1 (Mielniczuk et alii, 1969). Al, Fe e Ca foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, e P pelo método de Murphy & Riley (1962). A matéria orgânica (MO) foi determinada pelo método de Walkley-Black (Allison, 1965), utilizando fonte de calor externa. A quantidade de P retida (QPR) pelos solos que mantêm concentração de 0,2 ppm de P na solução foi avaliada através de isoterma de adsorção de P. As isotermas foram obtidas mediante a reação de amostras de 3,00 g de solo com 30 ml de soluções de CaCl_2 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ contendo vários teores de P (5 a 80 $\mu\text{g P/ml}$), por catorze dias em presença de duas gotas de tolueno. O P no sobrenadante foi determinado pelo método de Murphy & Riley (1962).

De uma amostra de ST especialmente preparada para este estudo pela Companhia Riograndense de Adubos (CRA), separaram-se, por tamisação, grânulos com diâmetros de 2,00 a 2,38, 4,00 a 4,76 e 5,66 a 6,35 mm e, manualmente, grânulos com diâmetro aproximado de 8 mm. Dessa amostra de ST, retirou-se ainda uma porção que foi moída de modo a que o pó passasse completamente em peneira nº 170 (Tyler). Através de pesagem de grânulos em número não inferior a 50, determinou-se o peso médio dos grânulos. Os teores de P solúvel em água e total no pó e nos grânulos de ST foram determinados segundo metodologia descrita por Catani (1973). Os resultados dessas determinações encontram-se no quadro 2 e mostram que teores de P no pó e nos grânulos de diferentes tamanhos são muito semelhantes.

Quadro 2. Pesos médios e teores de fósforo em grânulos de superfosfato triplo com diferentes tamanhos

Diâmetro	Peso médio	Teor de fósforo	
		Solúvel em água	Total
mm	mg	P (%)	
Pó ⁽¹⁾	...	16,0	20,3
2,00-2,38	11,5	16,5	20,2
4,00-4,76	95,2	16,4	20,0
5,66-6,35	264,0	16,4	19,9
8,00	399,8	16,2	20,0

⁽¹⁾ Passou na peneira nº 170.

Experimento de laboratório – Nestes experimentos, um grânulo de cada tamanho foi colocado no centro da superfície dos solos contidos em cilindros de PVC com 12 cm de diâmetro e 7 cm de altura, com teores de umidade correspondentes à tensão de 0,1 bar. Sobre tais cilindros, foram justapostos outros com as mesmas densidades, cobrindo-os com plástico para evitar perdas de umidade por evaporação. Utilizaram-se duas repetições por tratamento de granulação, sendo os grânulos escolhidos de modo a apresentarem forma e peso semelhantes.

Após 21 e 121 dias de reação dos grânulos de ST com os solos, retirou-se o cilindro superior, removendo-se com uma espátula seu resto de solo aderido à superfície do solo do inferior. Com auxílio de um amostrador construído especialmente para esse fim, retiraram-se anéis concêntricos de solo de 5 mm de espessura e de 10 mm de profundidade, a partir da superfície do solo do cilindro inferior. Os anéis centrais de 5 mm de raio, além de solo, continham os resíduos dos grânulos. De amostras de solo desses anéis, previamente secas a 55°C e moídas, extraiu-se P com H_2SO_4 0,5N na relação solo:solução de 1:10 durante dez minutos. O P nos extratos foi determinado pelo método de Murphy & Riley (1962). Em amostras de anéis de solos em que grânulos de ST com 5,66-6,35 mm de diâmetro reagiram, efetuaram-se também duas extrações consecutivas de trinta minutos com HCl 1N na relação solo:solução de 1:25. Nos extratos combinados, determinaram-se Al, Fe e Ca por espectrofotometria de absorção atômica, e P pelo método de Murphy & Riley (1962).

Análises químicas e mineralógicas do ST e seus resíduos – Resíduos de grânulos de 4,00-4,76 e de 5,66-6,35 mm de diâmetro, que reagiram com os solos durante onze meses em laboratório, foram separados deles, removendo-se partículas aderidas às suas superfícies. Resíduos de grânulos de 5,66-6,35 e de 8 mm de diâmetro foram também separados de solos de experimentos em vasos em que foram feitos três cultivos sucessivos de milho e um de aveia em casa de vegetação. O período em que esses grânulos ficaram em contato com os solos foi também de onze meses. Após secos a 55°C, pesados e moídos, os resíduos (exceto os de grânulos de 4,00-4,76 mm de diâmetro) foram digeridos a quente com HNO_3 e HCl concentrados (Catani, 1973). No extrato, determinaram-se Ca por espectrofotometria de absorção atômica, P pelo método de Murphy & Riley (1962) e S por turbidimetria (Massoumi & Cornfield, 1963). Essas mesmas análises foram feitas em grânulos de ST e em seus resíduos, após a determinação da solubilidade em água pelo método descrito por Catani (1973).

Com um aparelho Phillips Norelco equipado com tubo anticátodo de cobre e filtro de níquel, obtiveram-se difratogramas de raios X de amostras em pó de: resíduos de grânulos de ST após onze meses de reação com os solos nos experimentos conduzidos em laboratório e em casa de vegetação; ST e seu resíduo após a determinação da solubilidade em água; apatita-de-patos-de-minas e amostras de $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $CaHP_4 \cdot 2H_2O$ e $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, todos reagentes pró-análises. As posições dos picos nos espectros de raios X obtidos com os reagentes e apatita concordaram com os dados tabulados para os mesmos compostos por Baynham & Raistrick (1967). A identificação dos minerais presentes nos resíduos e nos grânulos de ST foi feita por comparação dos espectros destes com os reagentes e apatita.

A composição mineralógica de ST e seus resíduos foi calculada a partir das relações Ca/S e Ca/P dos minerais e das amostras, com as seguintes pressuposições feitas com auxílio dos difratogramas de raio X: todo S determinado nas amostras em estudo está presente na forma de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; no ST, todo o P está presente na forma de $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ e de apatita e, nos resíduos de ST, o P está presente na forma de $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ e de apatita.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A dissolução do ST em grânulos e a migração do P dissolvido para a região dos solos que circunda os grânulos originou um gradiente de P extraível com H_2SO_4 0,5N que decresce a partir dos grânulos – Figura 1. Devido à magnitude desse gradiente, os teores de P extraível dos solos em torno dos grânulos são apresentados nessa figura em escala logarítmica.

Os maiores teores de P extraível foram observados na região dos solos ao redor dos grânulos de maior diâmetro, o que se deve à maior quantidade de P dissolvido dos grânulos maiores (Quadro 2).

Os teores de P extraível dos solos a várias distâncias dos grânulos, após 21 dias, na maioria dos casos, não são muito diferentes dos teores após 121 dias de reação (Figura 1). Isso indica que a maior parte da migração do P dissolvido dos grânulos de ST para os solos se dá em três semanas depois da incorporação do adubo no solo. As reações de insolubilização do P dissolvido do ST no solo são, portanto, bastante rápidas, de modo que os teores de P na solução baixam o suficiente para tornar a migração muito lenta após três semanas.

A migração do P até 10 mm de distância do centro dos menores grânulos de ST no solo Tupanciretã, após 21 dias, foi a menor observada, enquanto a maior foi de 30 mm, com os maiores grânulos no solo São Jerônimo após 121 dias de reação (Figura 1). De modo geral, o P dos grânulos de maior diâmetro migrou a distâncias maiores do que o P dos grânulos de menor diâmetro (Figura 1), devido à maior concentração de P no solo ao redor dos grânulos maiores, o que facilita a sua difusão para as regiões mais afastadas. Por exemplo: 121 dias após a incorporação dos grânulos de ST no solo São Jerônimo, o P dos grânulos com 2,00-2,38, 4,00-4,76 e de 5,66-6,35 mm de diâmetro migrou respectivamente até 15, 25 e 30 mm de distância do centro, formando, portanto, esferas de solo ocupado por P com diâmetro de 30, 50 e 60 mm respectivamente.

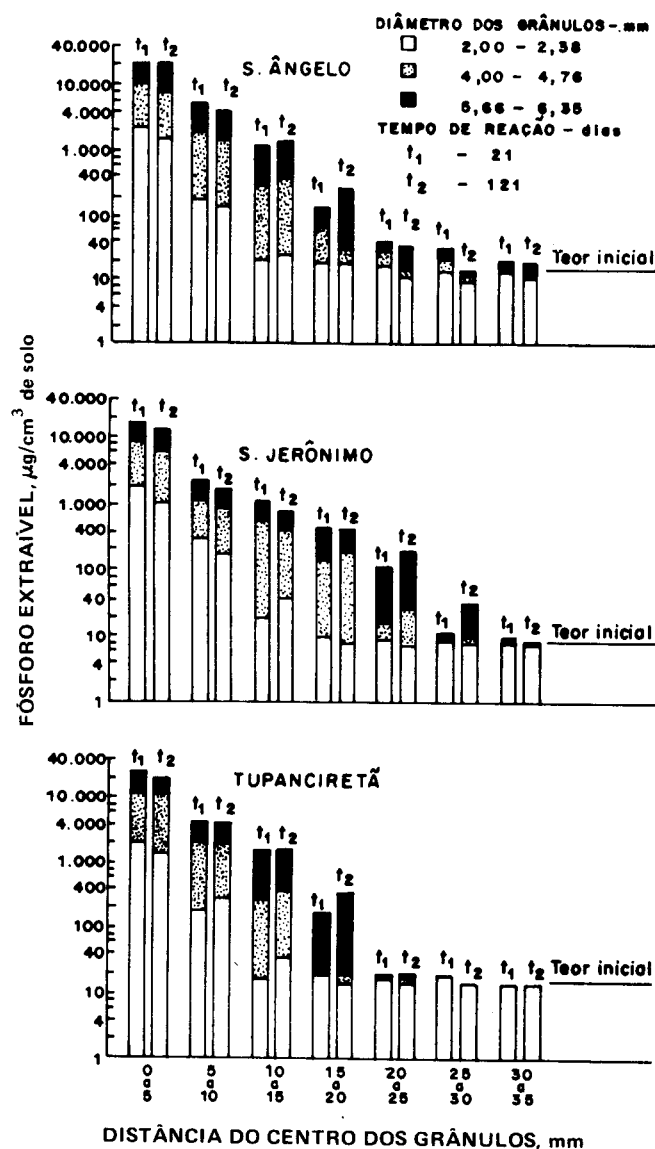


Figura 1. Fósforo extraível com H_2SO_4 0,5N de solos amostrados a distâncias radiais do centro de grânulos de superfosfato triplo após dois períodos de reação com os solos.

Supondo-se que, em uma adubação com ST distribuído a lance e incorporando uniformemente na camada arável do solo, os grânulos fiquem separados o suficiente para que não haja superposição das regiões de migração de P, pode-se calcular a percentagem de camada arável ocupada pelo P do ST após a migração. Para isso, toma-se o volume da esfera de solo ocupada por P (Figura 1), o peso médio e teor de P dos grânulos (Quadro 2) e a quantidade de ST usada na adubação. Assim, para o solo São Jerônimo, considerando-se o volume da camada arável de um hectare como sendo $2,00 \times 10^3 m^3$, para uma adubação com 87 kg/ha de P (200 kg/ha de P_2O_5), calcula-se que 121 dias após a aplicação do ST, 25, 15 e 9,5% do volume de camada arável do solo seja ocupado por P de grânulos de ST com 2,00-2,38, 4,00-4,76 e 5,66-6,35 mm de diâmetro respectivamente. A diminuição do volume de solo ocupado por P na camada arável, com o aumento do diâmetro dos grânulos, deve-se à concomitante diminuição do número de grânulos e, conseqüentemente, de esferas do solo ocupado por P, para uma quantidade fixa de ST. Contudo, as concentrações de P e o

volume das esferas do solo ocupado por P aumentam com o diâmetro dos grânulos de ST (Figura 1). Na prática, os volumes de solo ocupados por P na camada arável devem ser menores do que os calculados anteriormente, devido à dificuldade de incorporação uniforme, o que resulta em superposição das regiões de migração de P.

A figura 1 mostra que a migração de P, considerando-se em conjunto a magnitude dos teores de P extraível e a distância atingida, foi maior no solo São Jerônimo, intermediária no Santo Ângelo e menor no Tupanciretã. Essas diferenças entre eles devem estar relacionadas com a magnitude das reações de insolubilização do P, bem como à mobilidade do P na solução, as quais são diferentes entre os solos.

No presente trabalho, não foi possível calcular a recuperação percentual de P aplicado, devido às distorções causadas pelo sistema radical-cilíndrico de amostragem dos anéis de solo, os quais não correspondem à forma radical-esférica de migração do P. Além disso, a extração de P do solo com H_2SO_4 0,5N foi provavelmente incompleta, especialmente nos anéis de solo com maiores teores de P.

No quadro 3, observa-se que, além do P, houve um aumento nos teores de Al, Fe e Ca extraíveis com HCl 1N dos solos dos anéis próximos de grânulos de ST com 5,66-6,35 mm de diâmetro, após os dois períodos de reação. Os maiores aumentos nos teores de Al e Fe extraíveis com HCl 1N foram observados no solo Santo Ângelo, o que provavelmente esteja associado aos maiores teores de Al e Fe deste em relação aos outros dois solos (Quadro 1). Assim, maiores quantidades de óxidos de Al e Fe podem ter sido dissolvidos pela solução saturada de ST em torno dos grânulos, no solo Santo Ângelo, e, conseqüentemente, maiores quantidades de Al e Fe precipitaram com o P. Essa interpretação se baseia na pressuposição de que Al e Fe na forma de precipitados com P sejam mais solúveis em HCl 1N do que na forma de óxidos. Os maiores aumentos de Ca e P extraíveis com HCl 1N na região mais próxima dos grânulos foram também observados no solo Santo Ângelo (Quadro 3). Neste caso, os aumentos são devidos à migração desses elementos originalmente presentes nos grânulos de ST.

Os aumentos de Al e Fe extraíveis ocorreram até 20 mm de distância do centro dos grânulos, mas os aumentos de P extraíveis ocorreram até 25 mm nos solos Santo Ângelo e Tupanciretã e até 30 mm no solo São Jerônimo (Quadro 3). Reações de precipitação do P com Al, Fe e Ca e possivelmente outros metais, devem, portanto, predominar até 20 mm de distância do centro dos grânulos. Em distâncias maiores, devem predominar reações de adsorção do P nos óxidos e argilas.

Como é pequena a quantidade de P que migrou além de 20 mm de distância do centro dos grânulos, conclui-se que a maior parte do P de grânulos de ST reage nos solos através do mecanismo de precipitação com Al, Fe, Ca e, possivelmente, outros metais.

Na zona de precipitação, isto é, até 20 mm de distância dos grânulos, os aumentos de P extraível apresentaram estreita relação com os aumentos de Al + Fe e de Ca, considerando-se em conjunto os três solos e os dois períodos de reação (Figura 2).

Os coeficientes angulares das retas de regressão (Figura 2) indicam que foram mobilizados 0,70 mol de Al + Fe e 0,34 mol de Ca por mol de P. Esses dados mostram que Al, Fe e Ca participam da precipitação de P em proporção de

Al + Fe para Ca semelhante entre os solos e que os fosfatos precipitados não modificam apreciavelmente sua composição entre 21 e 121 dias após a aplicação do ST nos solos. Contudo, é esperado que, com o passar do tempo, os fosfatos precipitados aumentem seu grau de cristalinidade e, em consequência, diminuam a solubilidade.

Após onze meses de reação de grânulos de ST com os solos, o peso dos resíduos desses grânulos variou de 29,6 a

36,1% em relação ao peso inicial (Quadro 4). Os teores médios de P, Ca e S nos resíduos dos experimentos de laboratório e de casa de vegetação foram, respectivamente, 14,8, 25,3 e 1,3%, sendo as variações dos teores de P e Ca nos resíduos em torno dessas médias relativamente pequenas.

Considerando-se as médias dos solos, os pesos residuais relativos dos grânulos com 4,00-4,76 mm de diâmetro foram significativamente menores do que os dos grânulos com

Quadro 3. Teores de alumínio (Al), ferro (Fe), cálcio (Ca, e fósforo (P) extraíveis com HCl 1N em anéis de solos amostrados a distâncias radiais do centro dos grânulos de superfosfato triplo com 5,66-6,35 mm de diâmetro, após dois períodos de reação com os solos (média de duas repetições)

Solo	Distância do centro dos grânulos	Período de reação, dias							
		21	121	21	121	21	121	21	121
		Al		Fe		Ca		P	
		mg/cm ³ de solo							
Santo Ângelo	mm								
	5-10	4,88	4,47	2,49	2,28	4,55	4,81	5,67	4,98
	10-15	2,44	2,58	1,29	1,38	2,78	2,75	1,22	1,39
	15-20	2,14	2,18	0,88	0,90	2,23	2,31	0,201	0,292
	20-25	2,02	1,98	0,77	0,76	2,12	2,19	0,043	0,028
	25-30	2,02	1,98	0,75	0,76	2,09	2,08	0,030	0,018
São Jerônimo	30-35	2,02	1,98	0,76	0,74	2,09	2,10	0,022	0,022
	5-10	1,83	1,77	0,99	0,97	2,08	1,46	2,46	1,95
	10-15	1,22	1,16	0,74	0,74	1,22	1,10	1,14	0,96
	15-20	1,00	0,94	0,70	0,63	1,04	0,92	0,655	0,543
	20-25	0,66	0,66	0,51	0,54	0,77	0,77	0,122	0,216
	25-30	0,66	0,61	0,51	0,50	0,75	0,73	0,013	0,039
Tupanciretã	30-35	0,66	0,61	0,47	0,40	0,69	0,69	0,010	0,010
	5-10	2,89	3,26	1,95	1,93	2,57	2,57	4,34	4,09
	10-15	1,82	1,92	1,52	1,48	1,80	1,73	1,55	1,53
	15-20	1,17	1,28	1,13	1,15	1,04	1,12	0,167	0,367
	20-25	1,17	1,18	1,00	1,00	0,94	1,00	0,017	0,018
	25-30	1,17	1,12	1,00	1,00	0,94	0,94	0,015	0,015
	30-35	1,17	1,12	1,00	1,00	0,94	0,94	0,014	0,014

Quadro 4. Características químicas de resíduos de grânulos de superfosfato triplo após onze meses de reação com solos em experimentos conduzidos em laboratório e em casa de vegetação

Solo	Diâmetro	Experimento	Peso residual relativo ⁽¹⁾	P	Ca	S	P residual ⁽²⁾
			%				
Santo Ângelo	mm						
	4,00-4,76	Laboratório	33,6	...	...	...	...
	5,66-6,35	Laboratório	34,3	15,0	25,5	1,18	25,2
	5,66-6,35	Casa de veg.	...	15,0	25,4	1,26	...
São Jerônimo	8	Casa de veg.	...	14,7	24,5	1,28	...
	4,00-4,76	Laboratório	29,6	...	...	...	...
	5,66-6,35	Laboratório	32,3	14,9	26,6	1,12	23,6
	5,66-6,35	Casa de veg.	...	14,0	25,9	1,72	...
Tupanciretã	8	Casa de veg.	...	14,7	25,7	0,95	...
	4,00-4,76	Laboratório	34,3	...	...	...	...
	5,66-6,35	Laboratório	36,1	14,9	25,0	1,69	26,4
	5,66-6,35	Casa de veg.	...	15,1	24,5	1,11	...
	8	Casa de veg.	...	15,1	24,2	1,38	...

⁽¹⁾ Peso do resíduo x 100/peso inicial do grânulo. ⁽²⁾ Quantidade de P do resíduo x 100/quantidade inicial de P do grânulo.

5,66-6,35 mm de diâmetro. Observações semelhantes foram feitas por Lawton & Vomocil (1954) e por Bouldin et alii (1960). Com o aumento do diâmetro, ocorre um aumento proporcionalmente maior do peso do que da superfície dos grânulos, através da qual a solução saturada de FMC migra para o solo. É provável, portanto, que esta solução migre mais vagarosamente para fora dos grânulos maiores, permanecendo neles mais tempo do que em grânulos menores. O maior tempo de contato da solução saturada com FMC sólido leva à transformação da solução do PTME em ponto triplo estável (PTE). Esta última solução favorece a precipitação de maiores quantidades de FDCHD e de fosfatos de cálcio anidro (FDCA) que permanecem nos resíduos dos grânulos (Lindsay & Stephenson, 1959a, Brown & Lehr, 1959). Assim, a maior formação de FDCHD e FDCA pode ter sido a causa do maior peso residual relativo dos grânulos maiores.

A média do peso relativo dos resíduos de grânulos com 4,00-4,76 e 5,66-6,35 mm de diâmetro foi menor no solo São Jerônimo (31%) do que no Tupanciretã (35%) e Santo Ângelo (34%). Esta menor formação de resíduos, bem como o menor teor relativo de P nos resíduos (Quadro 4), no São Jerônimo do que nos solos Tupanciretã e Santo Ângelo, é provavelmente decorrente da maior migração de P observada no São Jerônimo.

Os dados do quadro 4 mostram que, do P aplicado nos solos na forma de grânulos de ST com 5,66-6,35 mm de diâmetro, aproximadamente a quarta parte permaneceu insolubilizada nos resíduos dos grânulos após onze meses de reação com os solos. Como este P pouco solúvel permanece em forma de grânulos, sua eficiência como fonte de P para as plantas deve ser muito baixa (Barreto, 1977; Bouldin & Sample, 1959a), a não ser que os grânulos residuais sejam destruídos pelo revolvimento do solo através de lavrações e gradagens.

Através de difratogramas de raios X, FDCHD e apatita foram identificados como minerais presentes nos resíduos dos grânulos de ST, após onze meses de reação com os solos (Quadro 5). O CaSO_4 , considerado presente nos resíduos, não foi passível de identificação por difratometria de raios X, pois, além de sua baixa concentração nos resíduos, apresenta difratograma similar ao FDCHD (Baynham & Raistrick, 1967).

A presença de apatita nesses resíduos não era esperada, pois, devido ao baixo pH nas regiões dos grânulos (Lindsay & Stephenson, 1959a), as condições não eram propícias

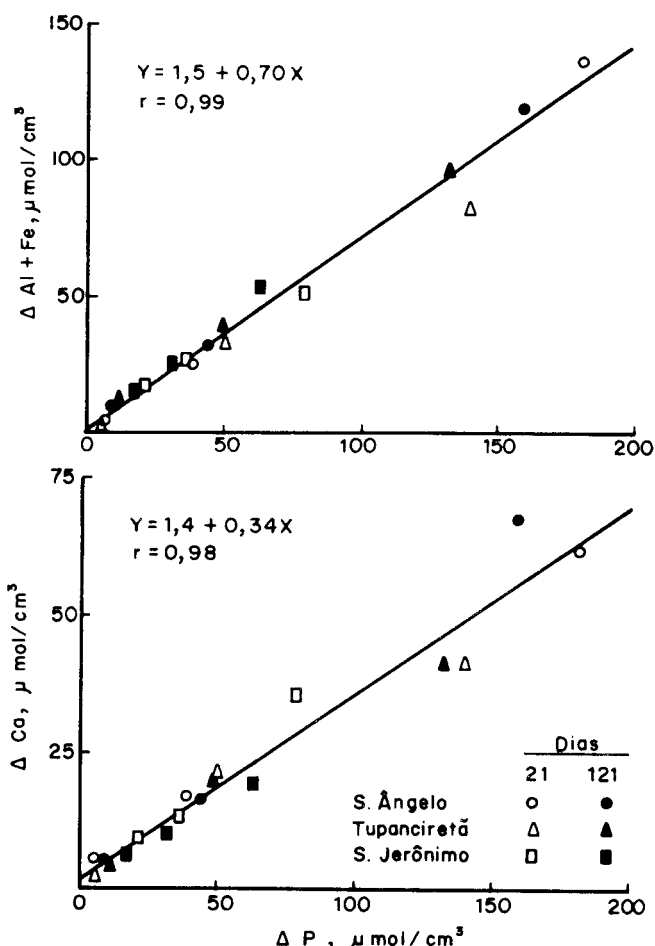


Figura 2. Relação do teor de alumínio e ferro ($\Delta \text{Al} + \Delta \text{Fe}$) e cálcio (ΔCa) em função do teor de fósforo (ΔP) extraíveis com HCl 1N de anéis concêntricos de solo distantes 5-10, 10-15 e 15-20 mm do centro de grânulos de superfosfato triplo com 5,66-6,35 mm de diâmetro, após 21 e 121 dias de reação com os solos Santo Ângelo, Tupanciretã e São Jerônimo.

para sua formação nos solos em estudo. Essa apatita, portanto, deve ser constituinte do ST utilizado pela dissolução incompleta da rocha fosfatada durante sua fabricação.

Por difratometria de raios X de amostras de ST, não se identificou apatita, provavelmente em vista de sua baixa concentração no ST ou por estar recoberta por FMC. Contudo, nos resíduos de determinação da solubilidade do ST em água pelo método descrito por Catani (1973), identifi-

Quadro 5. Composição mineralógica, calculada estequiometricamente, de grânulos de superfosfato triplo e de seus resíduos após a determinação de fósforo solúvel em água pelo método descrito por Catani (1973) e de resíduos de grânulos de 5,66-6,35 mm de diâmetro que reagiram com solos durante onze meses em laboratório

Amostras	FMC ⁽¹⁾	FDCHD ⁽¹⁾	Apatita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁾	Não identificado
	%				
Superfosfato triplo	78	A ⁽³⁾	6 ⁽²⁾	8	8
Resíduo determ. P solúvel do ST	A	63	18	5	14
Resíduo grân. ST (solo Santo Ângelo)	A	55	29	6	10
Resíduo grân. ST (solo São Jerônimo)	A	46	36	6	12
Resíduo grân. ST (solo Tupanciretã)	A	60	22	9	9

(1) FMC - fosfato monocálcico monohidratado e FDCHD - fosfato dicálcico dihidratado.

(2) Suposto presente, mas não detectado por difração de raios X.

(3) Composto suposto ausente.

cou-se apatita, pois, com a dissolução do FMC, a concentração relativa da apatita nesses resíduos aumenta (Quadro 5).

Para avaliar a possibilidade de dissolução de apatita presente no ST pelo contato mais demorado com a solução saturada ácida de FMC, separou-se o resíduo sólido de uma solução saturada de ST após 44 dias de reação de 25 g de ST com 24 ml de água. O pH final da solução foi de aproximadamente 1,0. Após lavagem do resíduo com água, indentificaram-se também apatita e FDCDH.

O mineral predominante nos resíduos dos grânulos de ST foi o FDCDH que, na maioria dos casos, foi responsável por mais da metade do peso dos resíduos (Quadro 5). A proporção de apatita variou de 18 a 36%, sendo maior nos resíduos dos grânulos que reagiram com os solos São Jerônimo e Santo Ângelo. Levando-se em conta a quantidade estimada de apatita no ST e a quantidade de P que permaneceu nos resíduos dos grânulos (Quadro 4), pode-se calcular que a concentração de apatita deveria ser de aproximadamente 20%. Este valor é semelhante aos obtidos com o resíduo da determinação de P solúvel em água do ST e com o seu resíduo no solo Tupanciretã. Descartando-se a formação de apatita durante a dissolução do ST, por ser improvável, a explicação de que se pode sugerir para os teores de apatita dos resíduos dos grânulos de ST que reagiram com os solos Santo Ângelo e, principalmente, São Jerônimo serem maiores do que o valor teórico de 20%, é a de que esses resíduos contêm compostos em que o Ca não está ligado a P nem a S. Se isso ocorreu, devido ao aumento da relação Ca/P, houve uma superestimativa de apatita nos cálculos estequiométricos.

As altas quantidades de P insolubilizado nos resíduos de grânulos de ST podem ser diminuídas pela presença de outros sais nos grânulos. Trabalhos desenvolvidos por Bouldin & Sample (1958) e por Bouldin et alii (1960) mostram que a adição de nitrato de amônio, sulfato de amônio e cloreto de potássio diminui a quantidade de P que permanece no sítio de aplicação do FMC. Essas alterações são provocadas pela influência dos sais na proporção de FMC que se transforma em FDCDH no sítio de aplicação do FMC e na solubilidade dos produtos de reações do P adubo com o solo.

CONCLUSÕES

A migração do P dissolvido de grânulos de ST no solo ocorre, em sua maior parte, dentro de três semanas após sua incorporação, originando esferas de solo enriquecido em P com gradientes de concentração decrescente a partir da superfície dos grânulos. A distância de migração, ou seja, o raio da esfera de solo enriquecido em P e o gradiente de concentração aumentam com o tamanho dos grânulos de ST. Porém, para uma dada quantidade de ST incorporado ao solo, devido às relações entre tamanho dos grânulos, quantidade de P por grânulo e distância de migração, o volume de solo enriquecido em P diminui com o aumento do tamanho dos grânulos. A maior parte de P dissolvido dos grânulos de ST reage no solo através do mecanismo de precipitação com Al, Fe e Ca. Após onze meses de reação de grânulos de ST com o solo, cerca de um quarto do P originalmente presente nos grânulos permaneceu nos seus resíduos, predominantemente nas formas de FDCDH precipitado no local e de apatita residual constituinte do ST.

LITERATURA CITADA

- ALLISON, L.E. Organic carbon. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1965. p.1.367-1.378.
- BARRETO, A.C. Efeito de acidulação parcial de misturas com superfosfato triplo e enxofre e da granulação na eficiência de fosfatos naturais. Porto Alegre, Faculdade de Agronomia, UFRGS, 1977. 63p. (Tese de Mestrado)
- BARROW, N.J. Evaluation and utilization of residual phosphorus in soil. In: KHASAWNEH, F.E., SAMPLE, E.C. & KAMPRATH, E.J., eds. *The role of phosphorus in agriculture*. Madison, ASA, CSSA e SSSA, 1980. p.333-355.
- BAYNHAM, J.W. & RAISTRICK, B. Structural and X-ray data on chemical compounds found in fertilizers. The influence of structure on behavior. In: SAUCHELLI, B., ed. *Chemistry and technology of fertilizer*. 4 ed. New York, Reinhold, 1967. p.538-575.
- BOULDIN, D.R.; LEHR, J.R. & SAMPLE, E.C. The effect of associated salts on transformations of monocalcium phosphate monohydrate at the site of application. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, Madison, 24:464-468, 1960.
- BOULDIN, D.R. & SAMPLE, E.C. The effect of associate salts on availability of concentrated superphosphate. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, Madison, 22:124-129, 1958.
- BOULDIN, D.R. & SAMPLE, E.C. Calcium phosphate fertilizers. III. The effect of surface area on the availability coefficients of the dicalcium phosphates. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, Madison, 23:276-281, 1959a.
- BOULDIN, D.R. & SAMPLE, E.C. Laboratory and greenhouse studies with monocalcium, monoammonium, and diammonium phosphates. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, Madison, 23:338-343, 1959b.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária. Divisão de Pesquisas Pedológicas. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul. Recife, 1973. 431p. (Boletim, 30)
- BROWN, W.E. & LEHR, J.R. Application of phase rule to the chemical behavior of monocalcium phosphate monohydrate in soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, Madison, 23:7-12, 1959.
- CATANI, R.A. Manual de controle de qualidade de fertilizantes. Rio de Janeiro, ANDA, 1973. 68p.
- DAY, P.R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1965. p.545-567.
- FORSYTHE, W.M. Física de suelos. 1. ed. San José, IICA, 1975. 212p.
- LAWTON, K. & VOMOCIL, J.A. The dissolution and migration of phosphate from granular superphosphate in some Michigan soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, Madison, 18:26-32, 1954.
- LEHR, J.R.; BROWN, W.E. & BROWN, E.H. Chemical behavior of monocalcium phosphate monohydrate in soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, Madison, 23:3-7, 1959.
- LINDSAY, W.L. & STEPHENSON, H.F. Nature of the reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soils. I. The solution that reacts with the soil. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, Madison, 23:12-18, 1959a.
- LINDSAY, W.L. & STEPHENSON, H.F. Nature of the reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soil. II. Dissolution and precipitation reactions involving iron, aluminum, manganese and calcium. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, Madison, 23:18-22, 1959b.
- LINDSAY, W.L. & STEPHENSON, H.F. Nature of the reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soils. IV. Repeated reactions with metastable triple-point solution. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, Madison, 23:440-445, 1959c.
- MASSOUMI, A. & CORNFELD, A.H. A rapid method for determining sulphate in water extracts of soils. *Analyst*, London, 88: 321-322, 1963.

McKEAGUE, J.A. & DAY, J.H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, Ottawa, 46:12-22, 1966.

MIELNICZUK, J.; LUDWICK, A. & BOHNEN, H. Recomendações de adubo e calcário para os solos do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Faculdade de Agronomia, UFRGS, 1969. 38p. (Boletim, 2)

MURPHY, J. & RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chem. Acta*, Amsterdam, 27:31-36, 1962.

PHILLIPS, A.B. & WEBB, J.R. Production, marketing, and use of phosphate fertilizers. In: *FERTILIZER Technology & use*. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, 1971. p.271-300.